

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

Catalyst arrangement

Patent Number: DE3337903
Publication date: 1985-05-09
Inventor(s): REIF GERHARD (DE); BAUM WERNER (DE)
Applicant(s): REIF GERHARD; BAUM WERNER
Requested Patent: ☐ DE3337903
Application Number: DE1983337903 19831019
Priority Number(s): DE1983337903 19831019
IPC Classification: B01D53/36 ; F01N3/20 ; B01J35/04 ; B01J35/06 ; B01J23/74
EC Classification: B01D53/94K4, F01N3/28B2, F01N3/28B8, F01N3/28C, F01N3/28C8
Equivalents:

Abstract

A catalyst arrangement for reducing and oxidising pollutants in hot oxidising exhaust gases has, with respect to the direction of flow of the exhaust gas, firstly an oxidising region (10) and subsequently a reducing region (11). The region favouring oxidation is preferably formed as a catalyst filter (10). As a result it is possible to filter out, for example, soot from an exhaust gas and to burn it to carbon dioxide. As a result of this consumption of oxygen in the oxidising exhaust gas, only a more weakly oxidising exhaust gas passes into the reducing catalyst region (11), which can operate particularly effectively as a result. The catalyst arrangement is particularly suitable for converting pollutants in the exhaust gases

of diesel engines. 

Data supplied from the esp@cenet database - I2



DEUTSCHES
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: P 33 37 903.3
②② Anmeldetag: 19. 10. 83
②③ Offenlegungstag: 9. 5. 85

F 01 N 3/20
B 01 J 35/04
B 01 J 35/06
B 01 J 23/74

DE 3337903 A1

⑦① Anmelder:

Reif, Gerhard, 7114 Windischenbach, DE; Baum,
Werner, 7101 Flein, DE

⑦② Erfinder:

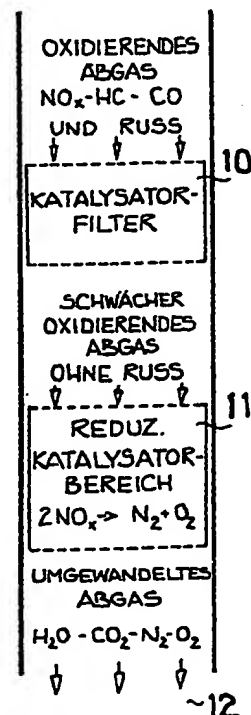
gleich Anmelder

Behördeneigentlich

⑥④ Katalysatoranordnung

Eine Katalysatoranordnung zum Reduzieren und zum Oxidieren von Schadstoffen in heißen oxidierenden Abgasen weist in Strömungsrichtung des Abgases gesehen zunächst einen oxidierenden Bereich (10) und dahinter einen reduzierenden Bereich (11) auf. Der die Oxidation begünstigende Bereich ist vorzugsweise als Katalysatorfilter (10) ausgebildet. Dadurch ist es möglich, aus einem Abgas zum Beispiel Ruß auszufiltern und in Kohlendioxid zu verbrennen. Durch diesen Verbrauch von Sauerstoff im oxidierenden Abgas gelangt nur noch ein schwächer oxidierendes Abgas zum reduzierenden Katalysatorbereich (11), der dadurch besonders wirksam arbeiten kann.

Die Katalysatoranordnung ist besonders zum Umwandeln von Schadstoffen in den Abgasen von Dieselmotoren geeignet.



DE 3337903 A1

Dr. Jean-Pierre Jeser
Patentanwalt

Lerchenstraße 56
D-7100 Heilbronn

J/ho
REBA-003

17. Okt. 1983

Gerhard Reif
Pfedelbacher Str. 7
7114 Windischenbach

Werner Baum
Schillerstraße 18
7101 Flein

Katalysatoranordnung

ANSPRÜCHE

1. Katalysatoranordnung (15) mit einem Reduktionen begünstigenden Katalysatorbereich (11) und einem Oxidationen begünstigenden Katalysatorbereich (10) zum Umwandeln von Schadstoffen in heißen oxidierenden Abgasen in nicht schädliche Stoffe,
5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der reduzierende Bereich (11) in Strömungsrichtung des Abgases hinter dem oxidierenden Bereich (10) angeordnet ist.
- 10 2. Anordnung nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der oxidierende Bereich ein Katalysatorfilter (10) zum Ausfiltern und Abtrennen von Ruß (20) ist.

3. Anordnung nach Anspruch 2, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß der Katalysatorfil-
ter (10) und der reduzierende Katalysatorbereich (11)
in einem Katalysatorbauteil zusammengefaßt sind.
- 5 4. Anordnung nach Anspruch 2 oder 3, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß der Katalysatorfil-
ter (10) ein auf ein metallisches Siebgewebe aufge-
brachtes Katalysatormaterial aufweist.
- 10 5. Anordnung nach Anspruch 2 oder 3, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß der Katalysatorfil-
ter (10) ein in einem Faservlies angeordnetes Kata-
lysatormaterial aufweist.
- 15 6. Anordnung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß das Katalysator-
material des Katalysatorfilters (10) Eisenoxid ist.
- 20 7. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die
Anordnung gemäß Anspruch 1 eine erste Teilanordnung
darstellt, zu der eine zweite Teilanordnung abgasmäßig
parallel geschaltet ist, bei der ein zweiter reduzie-
render Katalysatorbereich (11.2) vor einem zweiten oxi-
dierenden Katalysatorbereich (10.2) liegt (Fig. 2).
- 25 8. Anordnung nach Anspruch 7, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß auch der zweite oxi-
dierende Bereich als Katalysatorfilter (10.2) ausge-
bildet ist.
9. Anordnung nach Anspruch 7 oder 8, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß im Abgasstrom vor
den beiden Teilanordnungen eine Lambdasonde (13) ange-

ordnet ist, die das Abgas in die erste Teilanordnung leitet, wenn es oxidierend wirkt, und in die zweite Teilanordnung leitet, wenn es reduzierend wirkt.

10. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, g e -
5 k e n n z e i c h n e t d u r c h die Verwendung
im Abgasstrom eines Dieselmotors.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft eine Katalysatoranordnung gemäß dem Oberbegriff des Hauptanspruchs.

Eine solche Anordnung ist aus der DE-AS 26 49 825 bekannt. Ein oxidierendes Abgas von einem Verbrennungsmotor wird
5 der Anordnung zugeführt, die zweigeteilt ist, wobei der erste Bereich Reduktionen und der zweite Oxidationen fördert. Reduziert werden Stickoxide NO_x und oxidiert wird zum Beispiel Kohlenmonoxid CO . Der erste, reduzierende Bereich ist mit Rhodium und/oder Iridium als Katalysatormaterialial
10 beschichtet. Diese Edelmetalle sind in der Lage, die Reduktion von Stickoxiden NO_x auch in oxidierender Atmosphäre herbeizuführen. Der zweite Bereich ist mit Platin und/oder Palladium als Katalysatormaterialial beschichtet. Diese Elemente begünstigen die Oxidation von Kohlenmonoxid CO und
15 von Kohlenwasserstoffen HC .

Die bekannte Katalysatoranordnung ist sehr teuer, da sie ausschließlich Edelmetalle als Katalysatormaterialien verwendet. Es ist wünschenswert, billigere Katalysatormaterialien zu verwenden, die aber häufig in ihrer Aktivität etwas
20 gegenüber den Edelmetallen zurückbleiben.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Katalysatoranordnung der eingangs genannten Art anzugeben, die ohne Beeinträchtigung ihres Wirkungsgrades auch mit schwächer
25 aktiven und billigeren Katalysatormaterialien auskommt, oder bei Verwendung der gleichen Materialien einen höheren Wirkungsgrad aufweist.

Die erfindungsgemäße Lösung ist im Hauptanspruch gekennzeichnet. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen sind Gegenstand von Unteransprüchen.

Die erfindungsgemäße Katalysatoranordnung zeichnet sich dadurch aus, daß der reduzierende Bereich in Strömungsrichtung des Abgases nicht mehr vor, sondern hinter dem oxidierenden Bereich angeordnet ist. Dieser Anordnung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß bei Anordnungen gemäß dem Stand der Technik, wie sie außer aus der genannten DE-AS 26 49 825 auch noch in ähnlicher Weise aus der DE-OS 21 58 877 und der DE-AS 21 39 774 bekannt sind, der reduzierende Bereich mehr Sauerstoff zugeführt bekommt als der oxidierende Bereich.

5

10 Dann müssen aber besonders gute Katalysatoren verwendet werden, um dennoch in oxidierender Atmosphäre die Reduktion und in in ihrer Oxidationskraft geschwächter Atmosphäre die Oxidation begünstigen zu können. Beim erfindungsgemäßen Aufbau steht dagegen für die Oxidation die maximale Sauerstoff-

15 menge aus dem Abgas zur Verfügung, während im reduzierenden Bereich der Sauerstoffanteil durch die zuvor erfolgte Oxidation gewisser Schadstoffe des heißen Abgases bereits vermindert ist.

Besonders wirkungsvoll arbeitet die erfindungsgemäße Anordnung in Abgasen, die Rußbestandteile enthalten, wenn der Rußbestandteil im oxidierenden Bereich ausgefiltert und dort verbrannt wird. Ein solcher Katalysatorfilter ist für sich aus der DE-OS 29 51 316 bekannt. Als Katalysatormaterial ist ein Metall oder ein Metalloxid auf ein metallisches Siebgewebe aufgebracht.

20

25

Als noch vorteilhafter hat es sich jedoch herausgestellt, das Katalysatormaterial nicht auf ein Metallsieb, sondern auf ein Faservlies aufzubringen, oder den Katalysator in Pulverform in das Faservlies einzubringen, entweder schon bei der Herstellung desselben oder durch nachträgliches Tauchen in eine Dispersion des Katalysatorpulvers.

30

Die Abbrenntemperatur von ausgefiltertem Ruß wird ganz besonders dann heruntergesetzt, wenn als Katalysatormaterial zum Begünstigen des Abbrennens Eisenoxid, $\text{Fe}^{\text{II}} \text{Fe}_2^{\text{III}} \text{O}_4$ verwendet wird.

- 5 Bei Abgasen von Gaserzeugern, die in unterschiedlichen Lastbereichen einmal oxidierende und andererseits reduzierende Abgase abgeben, ist es von Vorteil, eine erfindungsgemäße Katalysatoranordnung mit einer bekannten parallel zu schalten, bei der ein reduzierender Katalysatorbereich vor einem
10 oxidierenden Bereich liegt. Das Umschalten zwischen den beiden parallel liegenden Teilanordnungen wird durch eine Lambdasonde im Abgasstrom vorgenommen, die ermittelt, ob das Abgas oxidierend oder reduzierend ist.

- 15 Abgaserzeuger, die überwiegend oxidierende Abgase liefern, sind zum Beispiel Dieselmotoren. Daher ist die Anwendung einer erfindungsgemäßen Katalysatoranordnung bei diesen Motoren besonders vorteilhaft, insbesondere wenn der oxidierende Bereich als Katalysatorfilter ausgebildet wird.

- 20 Die Erfindung wird im folgenden an Hand von Figuren näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 Ein Flußdiagramm über den Strom von Abgas durch verschiedene Katalysatorbereiche;

- 25 Fig. 2 ein Flußdiagramm des Stromes von Abgas durch verschiedene Katalysatorbereiche zweier umschaltbarer Katalysator-Teilnordnungen; und

Fig. 3 einen schematischen Querschnitt durch eine in einem Gehäuse angeordnete Katalysatoranordnung.

Gemäß Fig. 1 strömt ein oxidierendes Abgas, zum Beispiel von einem Dieselmotor, in einen Katalysatorfilter 10. Das Abgas enthält zum Beispiel Stickoxide NO_x , Kohlenwasserstoffe HC, Kohlenmonoxid CO und Ruß C. Der Katalysatorfilter 10 wirkt oxidierend, stellt also den oxidierenden Bereich einer Katalysatoranordnung dar. Demgemäß werden durch den Katalysator Kohlenwasserstoffe durch Umsetzen mit Sauerstoff in Wasser und Kohlendioxid und Kohlenmonoxid in Kohlendioxid umgesetzt. Ruß C bleibt am Filter hängen und 10 wird ebenfalls in Kohlenmonoxid verbrannt.

Das den Katalysatorfilter 10 verlassende Abgas enthält keine oxidierbaren Teile, insbesondere keinen Ruß mehr. Durch das Umsetzen der oxidierbaren Gasbestandteile und durch das Verbrennen des Rußes wirkt das den Katalysatorfilter 10 verlassende Abgas aber schwächer oxidierend als das Abgas, das in ihn eingeleitet worden ist. Dieses schwächer oxidierende Abgas wird einem reduzierenden Katalysatorbereich 11 zugeleitet, in dem, in der immer noch oxidierend wirkenden Atmosphäre, Stickoxid NO_x in Stickstoff und Sauerstoff aufgespalten werden. Katalysatormaterialien, die eine solche Reduktion in oxidierender Atmosphäre ermöglichen, sind zum Beispiel Rhodium oder Iridium oder Raney-Kobalt.

Durch die Wirkung der Katalysatoranordnung mit dem oxidierend wirkenden Katalysatorfilter 10 und dem reduzierend wirkenden Katalysatorbereich 11 sind die aufgezählten Schadstoffe schließlich in Wasser, Kohlendioxid, Stickstoff und Sauerstoff umgewandelt.

Es ist auch möglich, die Anordnung gemäß Fig. 1 als Teilanordnung zusammen mit einer herkömmlichen Anordnung anzuwenden, wie dies in Fig. 2 dargestellt ist. Dies empfiehlt sich dann, wenn das Abgas abhängig von unterschiedlichen

Verbrennungsbedingungen einmal oxidierend und einmal reduzierend wirken kann, wie dies vor allem bei Dieselmotoren und bei Hausbrand-Abgasen vorkommt. Zu diesem Zweck ist in die Abgasleitung 12 vom Abgaserzeuger eine Lambdasonde 13 geschaltet. Derartige Lambdasonden ermitteln, ob Gasatmosphären von Abgasen einen Sauerstoffüberschuß in bezug auf oxidierbare Abgasbestandteile enthalten oder nicht, d. h. ob das Abgas oxidierend oder reduzierend ist. Wird ein oxidierendes Abgas festgestellt, so erfolgt ein Umschalten auf eine obere Teilanordnung, die genauso wie die Anordnung in Fig. 1 aufgebaut ist und ein erstes Katalysatorfilter 10.1 und einen ersten reduzierenden Katalysatorbereich 11.1 aufweist.

Ermittelt die Lambdasonde dagegen ein reduzierend wirkendes Abgas, so schaltet sie auf die in Fig. 2 unten eingezeichnete zweite Teilanordnung um, die ähnlich wie herkömmliche Katalysatoranordnungen aufgebaut ist. Es ist jedoch zu beachten, daß für den oxidierend wirkenden Katalysatorbereich bei der unteren Teilanordnung ein zweites Katalysatorfilter 10.2 verwendet ist, was von herkömmlichen Anordnungen nicht bekannt ist, wo nicht filternde oxidierende Katalysatorbereiche verwendet werden.

Die untere Teilanordnung gemäß Fig. 2 weist vor dem bereits erwähnten zweiten Katalysatorfilter 10.2 einen zweiten reduzierenden Katalysatorbereich 11.2 auf. Diesem werden nach dem Umschalten durch die Lambdasonde die reduzierenden Abgase von der Abgasleitung 12 zugeführt. Es erfolgt dann ein Umwandeln von Stickoxiden NO_x in Stickstoff und Sauerstoff. Das Abgas aus dem reduzierend wirkenden Katalysatorbereich 11.2 wird mit Sauerstoff vermischt, wodurch ein oxidierendes Abgas gebildet wird, das noch Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Ruß C aufweist. Der zugeführte Sauerstoff

rührt von zugeführter Verbrennungsluft her, welches Zuführen ebenfalls durch die Lambdasonde 13 gesteuert wird.

Im zweiten Katalysatorfilter 10.2 wird der Ruß ausgefiltert und bei niedriger Temperatur zu Kohlendioxid CO_2 verbrannt.
5 In diesem oxidierend wirkenden Katalysatorbereich werden auch die Kohlenwasserstoffe und das Kohlenmonoxid in Wasser und Kohlendioxid umgewandelt.

Das Umschalten durch die Lambdasonde 13 ermöglicht es, Schadstoffe in oxidierenden Abgasen immer mit optimalem
10 Wirkungsgrad in Wasser, Kohlendioxid, Stickstoff und Sauerstoff umzuwandeln.

Bei den Flußplänen gemäß den Fig. 1 und 2 sind die oxidierend wirkenden Katalysatorbereiche als Katalysatorfilter 10 ausgebildet. Diese Filter finden, wie oben bereits erwähnt,
15 dann Anwendung, wenn das Abgas Ruß enthält, also zum Beispiel von einem Dieselmotor oder von Hausbrand herrührt. In diesem Fall wirkt die anmeldegemäße Anordnung besonders stark, da dann eine besonders starke Absenkung des oxidierenden Anteils im Abgas erfolgt, so daß der nachgeschaltete
20 reduzierende Katalysatorbereich besonders effektiv arbeiten kann. Für Abgase, die keinen Ruß enthalten, wie z. B. die Abgase von Ottomotoren, ist es aber auch möglich, den oxidierenden Katalysatorbereich in herkömmlicher Art und Weise, also nicht filternd, auszubilden.

25 Der Querschnitt gemäß Fig. 3 zeigt eine in einem Gehäuse 14 angeordnete Katalysatoranordnung 15. Diese weist einen inneren Blechsiebzylinder 16.1 und einen konzentrisch mit diesem angeordneten mittleren Blechsiebzylinder 16.2 auf. Diese sind genauso ausgebildet wie herkömmliche Blechsieb-
30 zylinder von Luftfiltern.

Die beiden Blechsiebzyylinder 16.1 und 16.2 dienen als Stütze für ein Faservlies 17 aus anorganischen Oxidfasern. In die Oxidfasern ist als Katalysatormaterial Raney-Pulver eingebettet. Dieses Material ist besonders wirkungsvoll zur Reduktion von Stickoxiden NO_x auch in oxidierender Atmosphäre.

Nach außen schließt sich an den mittleren Blechsiebzyylinder 16.2 ein Sternfilter 18 an, das mit einem oxidierend wirkenden Katalysatormaterial beschichtet ist. Der Sternfilter 18 wirkt als Katalysatorfilter 10 gemäß den Fig. 1 und 2. Besteht der Sternfilter 18 aus einem Metallgewebe, so ist er selbsttragend und bedarf keines weiteren Haltes. Ist der Sternfilter dagegen aus einem Faservlies gefertigt, so ist außen um ihn noch ein äußerer Blechsiebzyylinder 16.3 angeordnet, der in Fig. 3 gestrichelt dargestellt ist.

Oxidierendes Abgas, das Stickoxide NO_x , Kohlenwasserstoffe HC, Kohlenmonoxid CO und Ruß C enthält, wird durch eine Zuführöffnung 19 dem Inneren des Gehäuses 14 und damit der Katalysatoranordnung 15 zugeführt. Es durchströmt den äußeren Blechsiebzyylinder 16.3 und den Sternfilter 18, von dem jedoch die im Abgas enthaltenen Rußteilchen 20 zurückgehalten werden. Die Rußteilchen 20 sind in Fig. 3 als einzelne Körner dargestellt. Tatsächlich bilden sie jedoch Agglomerate unterschiedlich großer Abmessungen. Diese Rußteilchen 20 bzw. eine aus ihnen gebildete Rußschicht wird bei relativ niedrigen Abgastemperaturen von etwa 300°C am Sternfilter 18 abgebrannt. Dabei wird Sauerstoff verbraucht, so daß nur noch geringer oxidierendes Abgas durch den mittleren Blechsiebzyylinder 16.2 zum reduzierend wirkenden Faservlies 17 strömt. Dort werden Stickoxide NO_x in Stickstoff umgewandelt. In das Innere des inneren Blechsiebzyinders 16.1 strömt dann Abgas, das keine Schadstoffe, sondern nur noch

die Umwandlungsprodukte Wasser, Kohlendioxid, Stickstoff und Sauerstoff enthält. Dieses Abgas wird durch eine nicht dargestellte Öffnung weggeleitet.

Der Aufbau gemäß Fig. 3 kann zahlreiche Abwandlungen erfahren. Insbesondere ist zu beachten, daß die Zuführöffnung 19 in das Gehäuse 14 eher schematisch dargestellt ist. Es wird eine solche Zuführung gewählt, die optimale Strömungsverhältnisse ergibt. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn die Katalysatoranordnung 15 bei einem Verbrennungsmotor verwendet wird. Abhängig vom Abgaserzeuger, dessen Abgase umgewandelt werden müssen, werden mehr reduzierende oder mehr oxidierende Schadstoffe anfallen. Abhängig davon sind der Aufbau, insbesondere die Abmessungen in Strömungsrichtung des oxidierenden bzw. des reduzierenden Katalysatorbereiches zu wählen.

Der Sternfilter 18 kann zum Beispiel aus einem mit Metallen oder Metalloxiden als Katalysatormaterialien beschichteten metallischen Siebgewebe bestehen, wie es in der DE-OS 29 51 316 beschrieben ist. Eine größere Tiefe des Sternfilters 18 in Durchströmungsrichtung der Abgase ergibt sich dann, wenn statt eines Metallsiebes ein Faservlies verwendet wird, in das oxidierend katalytisch wirksame Bestandteile eingebettet sind. Bei Verwendung eines solchen Faservlieses ist die Maschenweite größer als der mittlere Durchmesser von Rußteilchen, die aber trotzdem auf Grund der vielen aufeinanderfolgenden Fasern zurückgehalten werden. Die Rußteilchen weisen vor ihrer Agglomeration einen Durchmesser von etwa 25 - 250 nm auf.

Als Faservlies kann zum Beispiel ein solches verwendet werden, wie es unter der Bezeichnung "Cerablanket" oder "Cerachrome" von der Firma Manville, Frankreich erhältlich ist.

In ein derartiges Faservlies kann das katalytisch wirksame Material entweder von der Herstellung des Vlieses an oder durch nachträgliches Tauchen in eine Dispersion des Katalysatormaterials eingebracht sein. Solche Verfahren und weitere verwendbare Fasermaterialien sind in der DE-OS 29 36 927 angegeben.

Die Abbrenntemperatur von Ruß beträgt normalerweise etwa 800 °C. Wird der Ruß mit einem Faservlies ausgefiltert, so sinkt die Abbrenntemperatur auf etwa 560 - 580 °C, da derartige Faservliese, insbesondere wenn sie Al_2O_3 enthalten, bereits katalytisch aktiv sind. Noch weiter läßt sich die Abbrenntemperatur heruntersetzen, wenn als katalytisch wirksames Material Eisenoxid, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, verwendet wird. Dies gilt ganz allgemein, unabhängig davon, ob dieses Material zusammen mit einem reduzierenden Bereich verwendet wird oder nur für sich. Mit Eisenoxid als Katalysator, entweder auf einem Metallsieb oder in einem Faservlies, läßt sich die Abbrenntemperatur auf etwa 300 °C herabsetzen.

Für das Faservlies 17, das das reduzierend wirkende Katalysatormaterial enthält, gilt das entsprechende, was soeben für ein Faservlies zur Aufnahme oxidierend wirkender Katalysatormaterialien angegeben wurde. Als Stickoxide reduzierende Katalysatormaterial ist pulverförmiges Raney-Kobalt besonders geeignet. Dieses kann aber statt in ein Faservlies eingebettet auch auf einen metallischen Träger aufgebracht sein. Dieser ist dann so anzuordnen, daß sich eine besonders große wirksame Oberfläche für durchströmendes Abgas ergibt.

Die anmeldegemäße Anordnung arbeitet besonders wirkungsvoll, da die Oxidation von Schadstoffen dann vorgenommen wird, wenn das Abgas noch besonders viel Oxidationsmittel aufweist und die Reduktion erst vorgenommen wird, wenn ein

Teil des Oxidationsmittels bereits im oxidierend wirkenden Bereich verbraucht ist. Werden gleich gute Katalysatoren verwendet wie bisher, so ergibt sich dadurch eine Verbesserung der Wirkung. Werden billige, nicht so wirksame Katalysatoren eingesetzt, so ergibt sich dennoch der gleiche Wirkungsgrad wie bisher. Die erhöhte Wirksamkeit der Anordnung ermöglicht es auch, ohne Einbuße des Wirkungsgrades im Vergleich zu bisher, die Anordnung kompakter aufzubauen, also insbesondere ein Katalysatorfilter und den reduzierenden Bereich in einem Katalysatorbauteil zusammenzufassen.

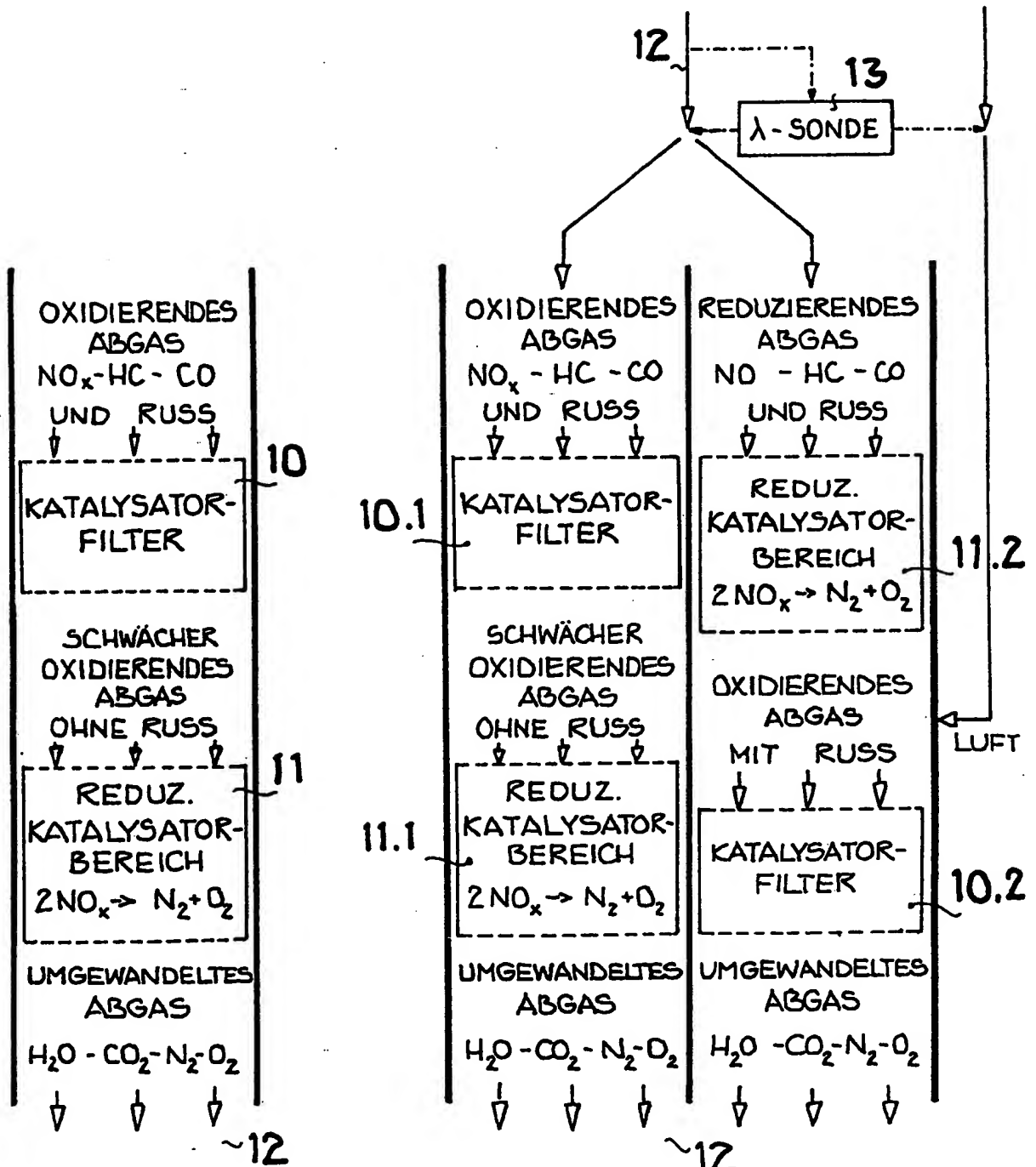


Fig.1

Fig.2

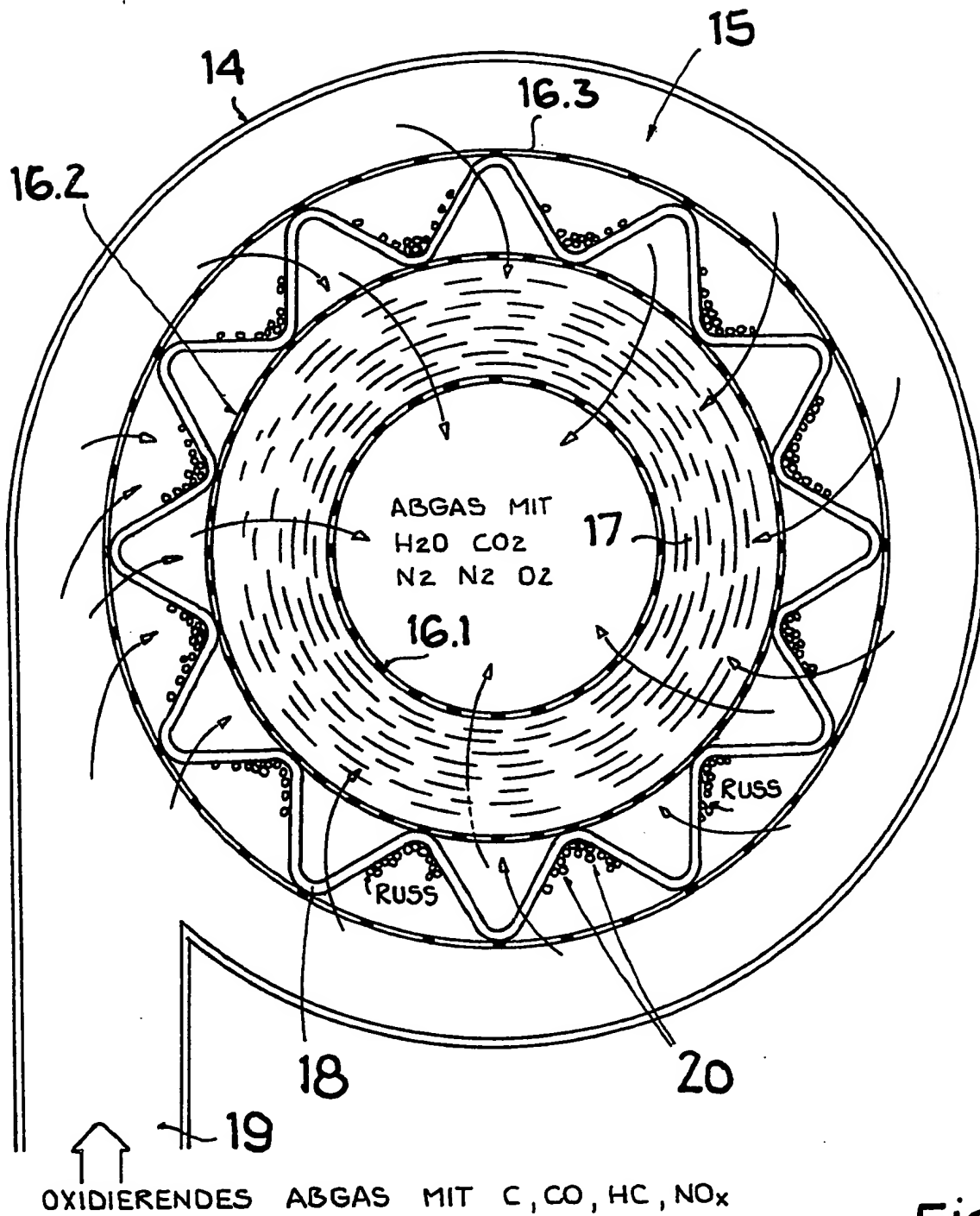


Fig.3

FEDERAL REPUBLIC
OF GERMANY

PATENT APPLICATION
DE 33 37 903 A1

Int. Cl.³:

B 01 D 53/36

F 01 N 3/20

B 01 J 35/04

B 01 J 35/06

B 01 J 23/74

Application No.: **P 33 37 903.3**
Date of filing: **19.10.83**
Date of publication: **9.5.85**

GERMAN PATENT OFFICE

Applicant:

Reif, Gerhard, 7114 Windischenbach, DE;
Baum, Werner, 7101 Flein, DE

Inventor:

as applicant

Catalyst arrangement

A catalyst arrangement for reducing and oxidising pollutants in hot oxidising exhaust gases has, with respect to the direction of flow of the exhaust gases, firstly an oxidising region (10) and subsequently a reducing region (11). The region favouring oxidation is preferably designed as a catalyst filter (10). As a result it is possible to filter out, for instance, soot from an exhaust gas and burn it to carbon dioxide. As a result of this consumption of oxygen in the oxidising exhaust gas, only a more weakly oxidising exhaust gas passes into the reducing catalyst region (11), which can operate particularly effectively as a result. The catalyst arrangement is particularly suitable for converting pollutants in the exhaust gases of diesel engines.

DE 33 37 903 A1

2

Claims

1. Catalyst arrangement (15) with a catalyst region (11) favouring reduction and a catalyst region (10) favouring oxidation for converting pollutants in hot oxidising exhaust gases into non-toxic substances, characterised in that the reducing region (11) is arranged, with respect to the direction of flow of the exhaust gas, behind the oxidising region (10).
2. Arrangement according to Claim 1, characterised in that the oxidising region is a catalyst filter (10) for filtering out and separating soot (20).
3. Arrangement according to Claim 2, characterised in that the catalyst filter (10) and the reducing catalyst region (11) are combined in one catalyst component.
4. Arrangement according to Claim 2 or 3, characterised in that the catalyst filter (10) has a catalyst material applied to a metal sieve netting.
5. Arrangement according to Claim 2 or 3, characterised in that the catalyst filter (10) has a catalyst material arranged in a fibre fleece.
6. Arrangement according to one of the claims 2 to 5, characterised in that the catalyst material of the catalyst filter (10) is iron oxide.
7. Arrangement according to one of the claims 1 to 6, characterised in that the arrangement according to Claim 1 represents a first partial arrangement to which a second partial arrangement is connected, in parallel with respect to the exhaust gas, in which a second reducing catalyst region (11.2) lies before a second oxidising catalyst region (10.2) (see Fig. 2).
8. Arrangement according to Claim 7, characterised in that the second oxidising region is also designed as a catalyst filter (10.2).

DE 33 37 903 A1

3

9. Arrangement according to Claim 7 or 8, characterised in that a lambda probe (13) is arranged in the exhaust gas stream before the two partial arrangements, said probe guiding the exhaust gas into the first partial arrangement when it acts in oxidising manner and into the second partial arrangement when it acts in reducing manner.

10. Arrangement according to one of the claims 1 to 9, characterised in that it is used in the exhaust gas stream of a diesel engine.

DE 33 37 903 A1

4

Description

The invention concerns a catalyst arrangement according to the precharacterising portion of the main claim.

5 An arrangement of this type is known from DE-AS 26 49 825. An oxidising exhaust gas from an internal combustion engine is fed into the arrangement which is divided into two, whereby the first region favours reduction and the second region favours oxidation. Nitrogen oxides NO_x are reduced and carbon monoxide
10 CO , for instance, is oxidised. The first, reducing, region is coated with rhodium and/or iridium as the catalyst material. These noble metals are capable of bringing about the reduction of nitrogen oxides NO_x , even in an oxidising atmosphere. The second region is coated with platinum and/or palladium as the
15 catalyst material. These elements favour the oxidation of carbon monoxide CO and of hydrocarbons HC .

The known catalyst arrangement is very expensive since it uses exclusively noble metals as the catalyst materials. It is desirable to use cheaper catalyst materials, although their
20 activity is frequently somewhat inferior to that of the noble metals.

The invention is based on the aim of providing a catalyst arrangement of the aforementioned type which still operates with less active and cheaper catalyst materials without impairment of
25 its effectiveness, or has a higher efficiency on using the same materials.

The solution according to the invention is characterised in the main claim. Advantageous embodiments and further developments are the subject matter of subclaims.

30 The catalyst arrangement according to the invention is characterised in that, with respect to the direction of flow of the exhaust gas, the reducing region is no longer arranged in front of, but behind, the oxidising region. This arrangement is

DE 33 37 903 A1

5

based on the recognition that in arrangements according to the prior art as are also known, apart from the aforementioned DE-AS 26 49 825, in similar manner from DE-OS 21 58 877 and DE-AS 21 39 774, the reducing region is fed more oxygen than the oxidising region. In that case, however, particularly good catalysts must be used in order nevertheless to favour the reduction in an oxidising atmosphere and to favour the oxidation in an atmosphere of weakened oxidising capability. With the design according to the invention, however, the maximum oxygen quantity is available from the exhaust gas for the oxidation, whilst in the reducing region, the oxygen content is reduced by the previously performed oxidation of certain pollutants in the hot exhaust.

The arrangement according to the invention functions particularly effectively in exhaust gases that contain soot if the soot component is filtered out in the oxidising region and combusted there. Such a catalyst filter is known from DE-OS 29 51 316. As the catalyst material, a metal or a metal oxide is applied to a metallic sieve netting.

It has proved to be yet more advantageous, however, not to apply the catalyst material onto a metal sieve, but onto a fibre fleece, or to introduce the catalyst in powder form into the fleece, either during the manufacture of said fleece or by subsequent immersion in a dispersion of the catalyst powder.

The combustion temperature of filtered-out soot is lowered very particularly if iron oxide $\text{Fe}^{\text{II}} \text{Fe}_2^{\text{III}} \text{O}_4$ is used as the catalyst material for favouring the combustion.

In the case of exhaust from gas producers which produce, on the one hand, oxidising exhaust and, on the other hand, reducing exhaust gases in different load regions, it is advantageous to connect a catalyst arrangement according to the invention in parallel with a known one in which a reducing catalyst region lies before an oxidising region. Switching between the two

DE 33 37 903 A1

6

partial arrangements lying in parallel is undertaken with a lambda probe in the exhaust stream, which detects whether the exhaust gas is oxidising or reducing.

Exhaust producers that produce mainly oxidising exhaust are, for instance, diesel engines. Therefore, the use of a catalyst arrangement according to the invention is particularly advantageous, in particular if the oxidising region is designed as a catalyst filter.

The invention will now be described in greater detail with the aid of the drawings, in which:

Fig. 1 shows a flow diagram of the stream of exhaust through various catalyst regions;

Fig. 2 shows a flow diagram of the stream of exhaust through various catalyst regions of two interchangeable partial catalyst arrangements, and

Fig. 3 shows a schematic cross-section through a catalyst arrangement arranged in a housing.

According to Fig. 1, oxidising exhaust, for instance from a diesel engine, flows into a catalyst filter 10. The exhaust contains, for instance, nitrogen oxides NO_x , hydrocarbons HC, carbon monoxide CO and soot C. The catalyst filter 10 acts in oxidising manner and therefore represents the oxidising region of a catalyst arrangement. Accordingly, hydrocarbons are converted by reaction with oxygen into water and carbon dioxide, whilst carbon monoxide is converted into carbon dioxide. Soot C remains lodged in the filter and is also burned to carbon monoxide.

The exhaust leaving the catalyst filter 10 no longer contains any oxidisable components and, in particular, no soot. Through the conversion of the oxidisable gas components and through the combustion of the soot, the exhaust leaving the catalyst filter 10 has a weaker oxidising effect than the exhaust that has been fed into it. This more weakly oxidising exhaust is fed into a reducing catalyst region 11 in which, in the still oxidising atmosphere, nitrogen oxide NO_x is broken down into nitrogen and oxygen.

DE 33 37 903 A1

7

Catalyst materials that enable such a reduction in an oxidising atmosphere are, for instance, rhodium or iridium or Raney cobalt.

Due to the action of the catalyst arrangement with the oxidising catalyst filter 10 and the reducing catalyst region 11, the pollutants specified are finally converted to water, carbon dioxide, nitrogen and oxygen.

It is also possible to use the arrangement according to Fig. 1 as a partial arrangement together with the conventional arrangement, as is shown in Fig. 2. This is recommended when the exhaust is able, depending upon different combustion conditions, to have an oxidising effect in one case and a reducing effect in another, as is the case, above all, with diesel engines and in domestic fuel exhaust gases. To this end, a lambda probe 13 is included in the exhaust line 12 from the exhaust generator. Lambda probes of this type detect whether gas atmospheres in exhaust gases contain excess oxygen in relation to oxidisable exhaust components or not, i.e. whether the exhaust is oxidising or reducing. If it is found to be an oxidising exhaust, then switching over to an upper partial arrangement, which is designed exactly like the arrangement in Fig. 1 and has a first catalyst filter 10.1 and a first reducing catalyst region 11.1 takes place.

If, however, the lambda probe detects a reducing exhaust, it switches to the second partial arrangement shown below in Fig. 2, which is designed similar to the conventional catalyst arrangements. It should be noted, however, that for the oxidising catalyst region in the lower partial arrangement, a second catalyst filter 10.2 is used, which is not known from conventional arrangements where non-filtering oxidising catalyst regions are used.

The lower partial arrangement according to Fig. 2 has, before the aforementioned second catalyst filter 10.2, a second reducing catalyst region 11.2. Following switching over by the lambda probe, the reducing exhaust gas from the exhaust line 12 is fed to this. Conversion of nitrogen oxides NO_x into nitrogen and oxygen then takes place. The exhaust from the reducing catalyst region 11.2 is mixed with oxygen, whereby oxidising exhaust is formed, which still contains hydrocarbons, carbon monoxide and soot C. The added oxygen comes from added combustion air, the feeding of which is also controlled by the lambda probe 13.

In the second catalyst filter 10.2, the soot is filtered out and burned at a low temperature to carbon dioxide CO_2 . In this oxidising catalyst region, the hydrocarbons and the carbon monoxide are also converted to water and carbon dioxide.

DE 33 37 903 A1

8

Switching over by the lambda probe 13 enables pollutants in the oxidising exhaust gas always to be converted at an optimum level of efficiency to water, carbon dioxide, nitrogen and oxygen.

The flow diagrams according to Figs. 1 and 2 depict the oxidising catalyst regions as the catalyst filters 10. These filters are utilised, as explained above, when the exhaust contains soot and thus, for instance, comes from a diesel engine or from domestic fuel. In this case, the arrangement according to the application has a particularly strong effect, since then a particularly strong reduction in the oxidising portion of the exhaust gas is effected, so that the downstream reducing catalyst region may function particularly effectively. For exhaust not containing any soot, such as the exhaust from spark ignition engines, it is however also possible to design the oxidising catalyst region in the conventional manner, that is, non-filtering.

The cross-section according to Fig. 3 shows a catalyst arrangement 15 arranged in a housing 14. This has an inner metal screen cylinder 16.1 and a middle metal screen cylinder 16.2 arranged concentrically with this. These are designed exactly as conventional metal screen cylinders of air filters.

The two metal screen cylinders 16.1 and 16.2 serve as a support for a fibre fleece 17 made of inorganic oxide fibres. Embedded in the oxide fibres is Raney powder as a catalyst material. This material is particularly effective for reducing nitrogen oxides NO_x , even in an oxidising atmosphere.

Moving towards the outside, adjoining the middle metal screen cylinder 16.2 is a star filter 18, which is coated with an oxidising catalyst material. The star filter 18 acts as a catalyst filter 10 according to Figs. 1 and 2. If the star filter 18 comprises metal netting, it is self-supporting and needs no further holding. If, however, the star filter is made from a fibre fleece, then a further external metal sieve cylinder 16.3 is arranged externally around it, which in Fig. 3 is shown dashed.

Oxidising exhaust containing nitrogen oxide NO_x , hydrocarbons HC, carbon monoxide CO and soot C is fed through an inlet opening 19 to the interior of the housing 14 and is therefore fed to the catalyst arrangement 15. It flows through the outer metal screen cylinder 16.3 and the star filter 18 by which, however, the soot particles 20 contained in the exhaust are held back. The soot particles 20 are represented in Fig. 3 as individual grains. In fact, though, they form agglomerations of varying sizes. These soot particles 20 or a soot layer formed from them is burned off at relatively low exhaust gas temperatures of approximately 300°C on the star filter 18. In the process, oxygen is consumed, so that only slightly oxidising exhaust flows through the middle metal screen cylinder 16.2 to the reducing fibre fleece 17. There,

DE 33 37 903 A1

9

nitrogen oxides NO_x are converted to nitrogen. Exhaust gas then flows into the interior of the inner metal screen cylinder 16.1, containing no pollutants, but only the conversion products water, carbon dioxide, nitrogen and oxygen. This exhaust gas is conducted away through an opening (not shown).

5 The design according to Fig. 3 may undergo many derivations. It must particularly be noted that the infeed opening 19 into the housing 14 is shown schematically. An infeed which produces the optimum flow conditions is chosen. This is particularly important if the catalyst arrangement 15 is used with an internal combustion engine. Depending upon the exhaust producer from
10 which the exhaust gases have to be converted, either more reducing or more oxidising pollutants are produced. Dependent upon this, the design and in particular the dimensions in the flow direction of the oxidising or the reducing catalyst region must be chosen.

The star filter 18 may, for instance, comprise a metal sieve netting
15 coated with metal or metal oxides as catalyst materials, as described in DE-OS 29 51 316. The star filter 18 has a greater depth in the flow direction of the exhaust gases if, instead of a metal sieve, a fibre fleece is used in which oxidising catalytically acting components are embedded. Where a fibre
20 fleece of this type is used, the mesh size is larger than the average diameter of soot particles which are nevertheless held back due to the many successive fibres. Before their agglomeration, the soot particles have a diameter of approximately between 25 and 250 nm.

As the fibre fleece, for instance, one obtainable under the designation Cerablanket or Cerachrome from the firm of Manville in France may be used.
25 The catalytically active material may be introduced into a fibre fleece of this type either before the manufacturing of the fleece or by subsequent immersion into a dispersion of the catalyst material. Methods of this type and other usable fibre materials are disclosed in DE-OS 29 36 927.

The combustion temperature of soot is normally approximately 800°C. If
30 the soot is filtered out with a fibre fleece, the combustion temperature falls to approximately 560° - 580°, since fibre fleeces of this type, in particular if they contain Al_2O_3 , are already catalytically active. The combustion temperature may be further reduced if iron oxide, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, is used as the catalytically active material. This applies quite generally,
35 independently of whether this material is used together with a reducing region or on its own. With iron oxide as the catalyst, either on a metal sieve or in a fleece, the combustion temperature may be reduced to approximately 300°C.

For the fibre fleece 17 containing the reducing catalyst material, the
40 same applies as just stated concerning a fibre fleece for accepting oxidising

DE 33 37 903 A1

10

5 catalyst materials. Powdered Raney cobalt is particularly suitable as the nitrogen oxide reducing catalyst material. Instead of being embedded into a fibre floccle, this may, however, be applied to a metallic support. This must then be so arranged that a particularly large active surface for the passing exhaust gas results.

10 The arrangement according to the application works particularly effectively since the oxidation of pollutants is undertaken when the exhaust contains a particularly large amount of oxidation medium and the reduction only takes place if part of the oxidation medium has already been used in the oxidising region. If equally good catalysts are used as before, then an improvement in the effect is thereby produced. If cheap less effective catalysts are used, the same efficiency as before is nevertheless brought about. The increased efficiency of the arrangement also enables the arrangement to be made more compact without sacrifice to the efficiency
15 compared with before, and thus in particular to combine a catalyst filter and the reducing region in one catalyst component.

DE 33 37 903 A1

11

[captions on diagrams:]

Fig. 1

Oxidising exhaust gas NO_x - HC - CO
and soot

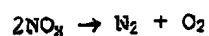
5

Catalyst filter

More weakly oxidising exhaust gas
without soot

10

Reducing catalyst region



Converted exhaust gas

15

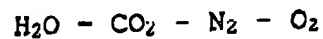


Fig. 2

Lambda probe

Oxidising exhaust gas
 NO_x - HC - CO
and soot

Reducing exhaust gas
 NO - HC - CO
and soot

Catalyst filter

Reducing catalyst region
 $2\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$

More weakly oxidising
exhaust gas without
soot

Oxidising exhaust gas with
soot

Air

Reducing catalyst region
 $2\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$

Catalyst filter

Converted exhaust gas
 $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{N}_2 - \text{O}_2$

Converted exhaust gas
 $\text{H}_2\text{O} \quad \text{CO}_2 - \text{N}_2 - \text{O}_2$

Fig. 3

20

Exhaust gas with H_2O , CO_2 , N_2 , O_2

Soot

Soot

Oxidising exhaust with C, CO, HC, NO_x